



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 030 059 A1** 2008.01.17

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 030 059.9**

(22) Anmeldetag: **29.06.2006**

(43) Offenlegungstag: **17.01.2008**

(51) Int Cl.⁸: **B05D 7/26** (2006.01)

B05D 3/06 (2006.01)

B05D 5/06 (2006.01)

(71) Anmelder:

BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE

(72) Erfinder:

**Wegner, Egon, 48268 Greven, DE; Austrup,
Berthold, 59394 Nordkirchen, DE; Baumgart,
Hubert, 48163 Münster, DE; Richert, Michael,
48282 Emsdetten, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 100 43 405 C1

DE 199 48 004 A1

DE 198 41 842 A1

DE 197 36 083 A1

DE 100 27 292 A1

DE 100 27 291 A1

DE 44 37 535 A1

WO 92/15 405 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen, umfassend eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung (A) und eine transparente Decklackierung (B), durch ein Nass-in-Nass-Verfahren unter Verwendung eines farb- und/oder effektgebenden Beschichtungsstoffs (A) und eines transparenten Beschichtungsstoffs (B), wobei der Beschichtungsstoff (A) hergestellt wird, indem man eine, durch radikalische Polymerisation härtbare, wässrige, strukturviskose, von flüchtigen organischen Verbindungen freie Pulverdispersion (A1), enthaltend als disperse Phase feste und/oder hochviskose unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel (A11) mit einer mit der Photonenkorrelationsspektroskopie gemessenen mittleren Partikelgröße z-Mean von 80 bis 750 nm, enthaltend ein radikalisch vernetzbares Bindemittel (A111) mit einer Glasübergangstemperatur von -70 bis +50°C, einem Gehalt an olefinisch ungesättigten Doppelbindungen von 2 bis 10 equ./kg und einem Gehalt an Säuregruppen von 0,05 bis 15 equ./kg in einer Menge von, bezogen auf (A), 50 bis 100 Gew.-%, separat hergestellt, sie mit den übrigen Bestandteilen (A2) des Beschichtungsstoffs (A) vermischt und die resultierende Mischung (A) homogenisiert.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen.

Stand der Technik

[0002] Ein Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen, bei dem man einen farb- und/oder effektgebenden Basislack und einen Klarlack verwendet, der durch die radikalische Polymerisation gehärtet werden kann, ist aus der deutschen Patentanmeldung DE 197 36 083 A1 bekannt.

[0003] Bekanntermaßen wird die radikalische Polymerisation mit Verbindungen durchgeführt, die olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten. Die radikalische Polymerisation kann thermisch oder mit aktinischer Strahlung initiiert und aufrechterhalten werden.

[0004] Hier und im Folgenden wird unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung oder Gammastrahlung, insbesondere UV-Strahlung, oder Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, Protonenstrahlung, Betastrahlung, Alphastrahlung oder Neutronenstrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, verstanden.

[0005] Das bekannte Verfahren liefert schwitzwasserbeständige farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen, deren Basislackierungen und Klarlackierungen haftfest miteinander verbunden sind.

[0006] Die stetig wachsenden Anforderungen des Marktes, insbesondere die steigenden Ansprüche der Automobilhersteller und ihrer Kunden, an farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen erzwingen aber eine fortlaufende Weiterentwicklung der anwendungstechnischen Eigenschaften der farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen, insbesondere hinsichtlich des Verlaufs, des Glanzes, der Abbildungsunterscheidbarkeit, der Stabilität des Farborts, der Pigmentorientierung, insbesondere bei plättchenförmigen Effektpigmenten, der Haftung auf Substraten, der Zwischenschichthaftung, der Steinschlagbeständigkeit, der Abriebfestigkeit, der Kratzfestigkeit, der Witterungsbeständigkeit, der Etchbeständigkeit, der Chemikalienbeständigkeit, der Baumharzbeständigkeit, der Schwitzwasserbeständigkeit, der Vogelkotbeständigkeit und der Überlackierbarkeit.

[0007] Die wachsenden Ansprüche erzwingen aber auch eine stetige Weiterentwicklung der Verfahren zur Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen, damit deren anwendungstechnischen Eigenschaften ganz gezielt verbessert und den Erfordernissen des Marktes optimal werden angepasst können. Dazu ist es insbesondere erforderlich, dass die Verfahren breit variiert und dennoch auf vorhandenen Beschichtungsanlagen durchgeführt werden können.

Aufgabe

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen, umfassend mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung (A) und mindestens eine transparente Decklackierung (B), bereitzustellen, bei dem man

- (1) mindestens einen farb- und/oder effektgebenden Beschichtungsstoff (A) auf ein unbeschichtetes oder beschichtetes Substrat appliziert,
- (2) die resultierende farb- und/oder effektgebende Schicht (A), ohne sie vollständig zu härten, trocknet,
- (3) mindestens einen transparenten Beschichtungsstoff (B) auf die getrocknete, farb- und/oder effektgebende Schicht (A) appliziert und
- (4) zumindest die resultierende transparente Schicht (B) gemeinsam mit der farb- und/oder effektgebenden Schicht (A) härtet, wodurch die farb- und/oder effektgebende Basislackierung (A) und die transparente Decklackierung (B) resultieren,

und das die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern hinsichtlich der Härtungsmethoden breit variiert und dennoch auf vorhandenen Anlagen durchgeführt werden kann und farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen liefert, die hinsichtlich des Verlaufs, des Glanzes, der Abbildungsunterscheidbarkeit, der Stabilität des Farborts, der Pigmentorientierung, insbesondere bei plättchenförmigen Effektpigmenten, der Haftung auf Substraten, der Zwischenschichthaftung, der Steinschlagbeständigkeit, der

Abriebfestigkeit, der Kratzfestigkeit, der Witterungsbeständigkeit, der Etchbeständigkeit, der Chemikalienbeständigkeit, der Baumharzbeständigkeit, der Schweißwasserbeständigkeit, der Vogelkotbeständigkeit und der Überlackierbarkeit, insbesondere aber hinsichtlich des Verlaufs und der Abbildungsunterscheidbarkeit, signifikant verbessert sind.

Lösung

[0009] Demgemäß wurde das neue Verfahren zur Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen, umfassend mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung (A) und mindestens eine transparente Decklackierung (B), gefunden, bei dem man

- (1) mindestens einen farb- und/oder effektgebenden Beschichtungsstoff (A) auf ein unbeschichtetes oder beschichtetes Substrat appliziert,
- (2) die resultierende farb- und/oder effektgebende Schicht (A), ohne sie vollständig zu härten, trocknet,
- (3) mindestens einen transparenten Beschichtungsstoff (B) auf die getrocknete, farb- und/oder effektgebende Schicht (A) appliziert und
- (4) zumindest die resultierende transparente Schicht (B) gemeinsam mit der farb- und/oder effektgebenden Schicht (A) härtet, wodurch die farb- und/oder effektgebende Basislackierung (A) und die transparente Decklackierung (B) resultieren,

wobei der farb- und/oder effektgebende Beschichtungsstoff (A) oder mindestens einer der farb- und/oder effektgebenden Beschichtungsstoffe (A) hergestellt wird, indem man

- (5) mindestens eine, durch radikalische Polymerisation härtbare, wässrige, strukturviskose, von flüchtigen organischen Verbindungen völlig oder im Wesentlichen freie Pulverdispersion (A1), enthaltend als disperse Phase feste und/oder hochviskose unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel (A11) mit einer mit der Photonenkorrelationsspektroskopie gemessenen mittleren Partikelgröße z -Median von 80 bis 750 nm, enthaltend mindestens ein radikalisch vernetzbares Bindemittel (A111) mit einer Glasübergangstemperatur von -70 bis $+50^{\circ}\text{C}$, einem Gehalt an olefinisch ungesättigten Doppelbindungen von 2 bis 10 equ./kg und einem Gehalt an Säuregruppen von 0,05 bis 15 equ./kg in einer Menge von, bezogen auf (A), 50 bis 100 Gew.-%, separat herstellt,
- (6) sie mit den übrigen Bestandteilen (A2) des farb- und/oder effektgebenden Beschichtungsstoffs (A) vermischt und
- (7) die resultierende Mischung (A) homogenisiert.

[0010] Im Folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen, umfassend mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung (A) und mindestens eine transparente Decklackierung (B) als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

Vorteile

[0011] Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte.

[0012] Insbesondere war es überraschend, dass das erfindungsgemäße Verfahren die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufwies, sondern hinsichtlich der Härtungsmethoden breit variiert und dennoch auf vorhandenen Anlagen durchgeführt werden konnte, wobei es hervorragend reproduzierbare Ergebnisse lieferte.

[0013] Außerdem lieferte das erfindungsgemäße Verfahren farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen, die hinsichtlich des Verlaufs, des Glanzes, der Abbildungsunterscheidbarkeit, der Stabilität des Farborts, der Pigmentorientierung, insbesondere bei plättchenförmigen Effektpigmenten, der Haftung auf Substraten, der Zwischenschichthaftung, der Steinschlagbeständigkeit, der Abriebfestigkeit, der Kratzfestigkeit, der Witterungsbeständigkeit, der Etchbeständigkeit, der Chemikalienbeständigkeit, der Baumharzbeständigkeit, der Schweißwasserbeständigkeit und der Vogelkotbeständigkeit, insbesondere aber hinsichtlich des Verlaufs und der Abbildungsunterscheidbarkeit signifikant, verbessert waren.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0014] Das erfindungsgemäße Verfahren dient der Herstellung von farb- und und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen, die mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung (A) und mindestens

eine Decklackierung (B) umfassen. Darüber hinaus können sie mindestens eine weitere übliche und bekannte Lackierung wie ein- oder mehrschichtige Primer-Lackierungen, Elektrotauchlackierungen, Korrosionsschutzschichten, Steinschlagschutzgrundierungen und/oder Füllerlackierungen, insbesondere aber Elektrotauchlackierungen und Steinschlagschutzgrundierungen oder Füllerlackierungen, umfassen.

[0015] Die farb- und/oder effektgebenden Basislackierungen (A) dienen der Farbgebung und/oder der Einstellung von physikalischen und/oder chemischen Effekten, z. B. optische Effekte wie Metalliceffekte, Interferenzeffekte, Flop-Effekte oder Fluoreszenz, Korrosionsschutz, elektrische Leitfähigkeit und magnetische Abschirmung; insbesondere aber dienen sie der Farbgebung und/oder der Einstellung von Metalliceffekten, Interferenzeffekten und Flop-Effekten.

[0016] Die transparente Decklackierungen (B) können klar und glänzend oder mattiert sein. Dabei können sie getönt oder farblos sein. Vorzugsweise sind sie farblose, klare und glänzende Klarlackierungen (B).

[0017] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen können sich auf den unterschiedlichsten Substraten befinden.

[0018] Vorzugsweise bestehen die Substrate aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundenen Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunden dieser Materialien.

[0019] Bevorzugt handelt es sich bei den Substraten um

- mit Muskelkraft, Heißluft oder Wind betriebene Fortbewegungsmittel zu Lande, zu Wasser oder zur Luft, wie Fahrräder, Draisinen, Ruderboote, Segelboote, Heißluftballons, Gasballons oder Segelflugzeuge, sowie Teile hiervon
- mit Motorkraft betriebene Fortbewegungsmittel zu Lande, zu Wasser oder zur Luft, wie Motorräder, Nutzfahrzeuge oder Kraftfahrzeuge, insbesondere PKW, Über- oder Unterwasserschiffe oder Flugzeuge, sowie Teile hiervon,
- stationäre Schwimmkörper, wie Bojen oder Teilen von Hafenanlagen
- Bauwerke im Innen- und Außenbereich,
- Türen, Fenster und Möbel und
- Glashohlkörper,
- industrielle Kleinteile, wie Schrauben, Muttern, Randkappen oder Felgen,
- Behälter, wie Coils, Container oder Emballagen,
- elektrotechnische Bauteile, wie elektronische Wickelgüter, beispielsweise Spulen,
- optische Bauteile,
- mechanische Bauteile und
- weiße Ware, wie Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren.

[0020] Insbesondere handelt es sich bei den Substraten um PKW-Karosserien und Teile hiervon.

[0021] Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein so genanntes Nass-in-nass-Verfahren, bei dem man

- (1) mindestens einen farb- und/oder effektgebenden Beschichtungsstoff (A) auf ein unbeschichtetes oder beschichtetes Substrat appliziert,
- (2) die resultierende farb- und/oder effektgebende Schicht (A), ohne sie vollständig zu härten, trocknet,
- (3) mindestens einen transparenten Beschichtungsstoff (B) auf die getrocknete, farb- und/oder effektgebende Schicht (A) appliziert und
- (4) zumindest die resultierende transparente Schicht (B) gemeinsam mit der farb- und/oder effektgebenden Schicht (A) härtet, wodurch die farb- und/oder effektgebende Basislackierung (A) und die transparente Decklackierung (B) resultieren.

[0022] Dabei können im Verfahrensschritt (4) gegebenenfalls zuvor applizierte Schichten wie Elektrotauchlackierungen oder Füllerschichten mit gehärtet werden.

[0023] Verfahren dieser Art sind bekannt (vgl. beispielsweise die deutsche Patentanmeldung DE 100 27 292 A1, Seite 13, Absatz [0109], bis Seite 14, Absatz [0118]).

[0024] Vorzugsweise werden bei diesen Verfahren die üblichen und bekannten Spritzapplikationsverfahren eingesetzt.

[0025] Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es wesentlich, dass der farb- und/oder effektgebende Beschichtungsstoff (A) oder mindestens einer der farb- und/oder effektgebenden Beschichtungsstoffe (A) hergestellt wird, indem man

- (5) mindestens eine, insbesondere eine, durch radikalische Polymerisation härtbare, wässrige, strukturviskose, von flüchtigen organischen Verbindungen völlig oder im Wesentlichen freie Pulverdispersion (A1), enthaltend als disperse Phase feste und/oder hochviskose unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel (A11) mit einer mit der Photonenkorrelationsspektroskopie gemessenen mittleren Partikelgröße z-Mean von 80 bis 750 nm, enthaltend mindestens ein radikalisch vernetzbares Bindemittel (A111) mit einer Glasübergangstemperatur von -70 bis $+50^{\circ}\text{C}$, einem Gehalt an olefinisch ungesättigten Doppelbindungen von 2 bis 10 equ./kg und einem Gehalt an Säuregruppen von 0,05 bis 15 equ./kg in einer Menge von, bezogen auf (A), 50 bis 100 Gew.-%, separat herstellt,
- (6) sie mit den übrigen Bestandteilen (A2) des farb- und/oder effektgebenden Beschichtungsstoffs (A) vermischt und
- (7) die resultierende Mischung (A) homogenisiert.

[0026] Die Pulverdispersion (A1) ist völlig oder im Wesentlichen frei von organischen Lösemitteln.

[0027] »Im Wesentlichen frei« bedeutet, dass die betreffende Pulverdispersion (A1) einen Lösemittelgehalt < 10 Gew.-%, vorzugsweise jeweils < 5 Gew.-% und insbesondere < 2 Gew.-%, hat.

[0028] »Völlig frei von « bedeutet, dass der Lösemittelgehalt jeweils unter den üblichen und bekannten Nachweisgrenzen für organische Lösemittel liegt.

[0029] Die Pulverdispersion (A1) ist strukturviskos.

[0030] Das als „strukturviskos“ bezeichnete Viskositätsverhalten beschreibt einen Zustand, der einerseits den Bedürfnissen der Applikation und andererseits auch den Erfordernissen hinsichtlich Lager- und Absatzstabilität der Pulverdispersion (A1) als solcher Rechnung trägt: Im bewegten Zustand, wie beispielsweise beim Umpumpen der Pulverdispersion (A1) in der Ringleitung einer Beschichtungsanlage und beim Applizieren, nimmt die Pulverdispersion (A1) als solche einen niederviskosen Zustand ein, der eine gute Verarbeitbarkeit gewährleistet. Ohne Scherbeanspruchung hingegen steigt die Viskosität an. Die höhere Viskosität führt im unbewegten Zustand, wie etwa bei der Lagerung, dazu, dass ein Absetzen der festen Partikel (A11) der Pulverdispersion (A1) größtenteils verhindert wird oder ein Wiederaufrühren der während der Lagerzeit nur schwach abgesetzten und/oder agglomerierten Pulverdispersion (A1) gewährleistet ist.

[0031] Vorzugsweise wird das strukturviskose Verhalten mit Hilfe geeigneter Verdicker (A112), insbesondere nicht ionischer und ionischer Verdicker (A112), eingestellt, die vorzugsweise in der wässrigen Phase (A12) der Pulverdispersion (A1) vorliegen.

[0032] Bevorzugt wird für das strukturviskose Verhalten ein Viskositätsbereich von 50 bis 1.500 mPas bei einer Scherrate von 1.000 s^{-1} und von 150 bis 8.000 mPas bei einer Scherrate von 10 s^{-1} sowie von 180 bis 12.000 mPas bei einer Scherrate von 1 s^{-1} eingestellt.

[0033] Die Pulverdispersion (A1) enthält als disperse Phase feste und/oder hochviskose, dimensionsstabile Partikel (A11).

[0034] »Dimensionsstabil« bedeutet, dass die Partikel (A11) unter den üblichen und bekannten Bedingungen der Lagerung und der Anwendung von strukturviskosen, wässrigen Pulverdispersionen, wenn überhaupt, nur geringfügig agglomerieren und/oder in kleinere Teilchen zerfallen, sondern auch unter dem Einfluss von Scherkräften ihre ursprünglichen Form ganz oder im Wesentlichen bewahren.

[0035] Die Partikel (A11) haben eine mit der Photonenkorrelationsspektroskopie gemessene mittlere Partikelgröße z-Mean von 80 bis 750 nm, bevorzugt 80 bis 600 nm und insbesondere 80 bis 400 nm.

[0036] Die Photonenkorrelationsspektroskopie ist eine übliche und bekannte Methode zur Messung von dispergierten Partikeln mit Partikelgrößen $< 1\text{ }\mu\text{m}$. Beispielsweise kann die Messung mit Hilfe des Malvern® Zetasizer 1000 durchgeführt werden.

[0037] Die Partikelgrößenverteilung kann in beliebiger Weise eingestellt werden. Vorzugsweise resultiert die Partikelgrößenverteilung auf Grund der Verwendung geeigneter Netzmittel (A112).

- [0038]** Der Gehalt der Pulverdispersion (A1) an Partikeln (A11) kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls.
- [0039]** Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 5 bis 70, bevorzugt 10 bis 60, besonders bevorzugt 15 bis 50 und insbesondere 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Pulverdispersion (A1).
- [0040]** Die Partikel (A11) enthalten mindestens ein, insbesondere ein, radikalisch vernetzbares Bindemittel (A11) mit
- einer Glasübergangstemperatur von -70 bis $+50^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise -60 bis $+20^{\circ}\text{C}$ und insbesondere -60 bis $+10^{\circ}\text{C}$,
 - einem Gehalt an olefinisch ungesättigten Doppelbindungen von 2 bis 10 equ./kg, vorzugsweise 2 bis 8 equ./kg, bevorzugt 2,1 bis 6 equ./kg, besonders bevorzugt 2,2 bis 6 equ./kg, ganz besonders bevorzugt 2,3 bis 5 equ./kg und insbesondere 2,5 bis 5 equ./kg des Bindemittels (A11) und
 - einem Gehalt an Säuregruppen von 0,05 bis 15 equ./kg, vorzugsweise 0,08 bis 10 equ./kg, bevorzugt 0,1 bis 8 equ./kg, besonders bevorzugt 0,15 bis 5 equ./kg, ganz besonders bevorzugt 0,18 bis 3 equ./kg und insbesondere 0,2 bis 2 equ./kg des Bindemittels (A11).
- [0041]** Vorzugsweise wird der Gehalt an Säuregruppen über die Säurezahl gemäß DIN EN ISO 3682 bestimmt.
- [0042]** Die Partikel (A11) enthalten die Bindemittel (A11) in einer Menge von 50 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 99 Gew.-% und insbesondere 80 bis 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf (A11).
- [0043]** Somit können die Partikel (A11) aus dem Bindemittel (A11) bestehen. Vorzugsweise enthalten die Partikel (A11) noch mindestens einen der nachstehend beschriebenen Zusatzstoffe (A112).
- [0044]** Vorzugsweise liegen die olefinisch ungesättigten Doppelbindungen des Bindemittels (A11) in Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, bevorzugt (Meth)Acrylatgruppen, vor. Insbesondere liegen die olefinisch ungesättigten Doppelbindungen in Acrylatgruppen vor.
- [0045]** Die Bindemittel (A11) sind oligomer oder polymer.
- [0046]** »Oligomer« bedeutet, dass das betreffende Bindemittel (A11) aus 3 bis 12 monomeren Struktureinheiten aufgebaut ist. Die Struktureinheiten können gleich oder voneinander verschieden sein.
- [0047]** »Polymer« bedeutet, dass das betreffende Bindemittel (A11) aus mehr als 8 monomeren Struktureinheiten aufgebaut ist. Auch hier können die Struktureinheiten gleich oder voneinander verschieden sein.
- [0048]** Ob ein Bindemittel (A11), das aus 8 bis 12 monomeren Struktureinheiten aufgebaut ist, als ein Oligomer oder ein Polymer angesehen wird, richtet sich in erster Linie nach seinem zahlenmittleren Molekulargewicht.
- [0049]** Das zahlenmittlere Molekulargewicht des Bindemittels (A11) kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach der Viskosität, die für die Verarbeitung und die Verwendung des Bindemittels (A11) vorteilhaft ist. So wird die Viskosität des Bindemittels (A11) üblicherweise so eingestellt, dass nach der Applikation der Pulverdispersion (A1) als solcher und der Trocknung der resultierenden Nassschicht eine problemlose und leichte Verfilmung der Partikel (A11) erzielt wird.
- [0050]** Vorzugsweise liegt das zahlenmittlere Molekulargewicht bei 1.000 bis 50.000 Dalton, bevorzugt 1.500 bis 40.000 Dalton und insbesondere 2.000 bis 20.000.
- [0051]** Die Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts kann dabei ebenfalls breit variieren und liegt vorzugsweise bei 1 bis 10, insbesondere 1,5 bis 8.
- [0052]** Als Bindemittel (A11) kommen alle Oligomeren und Polymeren in Betracht, die das vorstehend beschriebene Eigenschaftsprofil aufweisen.

[0053] Vorzugsweise wird das Bindemittel (A111) aus der Gruppe, bestehend aus oligomeren und polymeren Epoxid(meth)acrylaten, Urethan(meth)acrylaten und Carbonat(meth)acrylaten, ausgewählt. Insbesondere werden Urethan(meth)acrylate verwendet.

[0054] Die Urethan(meth)acrylate (A111) sind vorzugsweise herstellbar durch Umsetzung von
 (a1) mindestens einer mindestens zwei Isocyanatgruppen enthaltenden Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen, aromatischen oder cycloaliphatischen Di- und Polyisocyanaten, mit
 (a2) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer, insbesondere einer, isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und primären und sekundären Aminogruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, und mindestens einer, insbesondere einer, der vorstehend beschriebenen Gruppen, die eine radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Doppelbindung, bevorzugt eine (Meth)Acrylatgruppe, insbesondere eine Acrylatgruppe, enthalten,
 (a3) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer, insbesondere einer, isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe und mindestens einer, insbesondere einer, Säuregruppe, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Carbonsäure-, Phosphonsäure-, Phosphinsäure-, Sulfonsäure-, und Sulfinsäuregruppen, vorzugsweise Carbonsäure- und Sulfonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen, sowie
 (a4) gegebenenfalls mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei, insbesondere zwei, isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen.

[0055] Beispiele geeigneter Verbindungen (a1) sind übliche und bekannte Di- und Polyisocyanate mit einer Isocyanatfunktionalität von im statistischen Mittel 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 5 und insbesondere 2 bis 4.

[0056] »Aliphatisch« bedeutet, dass die betreffende Isocyanatgruppe mit einem aliphatischen Kohlenstoffatom verknüpft ist.

[0057] »Cycloaliphatisch« bedeutet, dass die betreffende Isocyanatgruppe mit einem cycloaliphatischen Kohlenstoffatom verknüpft ist.

[0058] »Aromatisch« bedeutet, dass die betreffende Isocyanatgruppe mit einem aromatischen Kohlenstoffatom verknüpft ist.

[0059] Beispiele geeigneter aliphatischer Diisocyanate (a1) sind aliphatische Diisocyanate, wie Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, Derivate des Lysindiisocyanats, Tetramethylxylylidiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder 1,3- oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan.

[0060] Beispiele geeigneter cycloaliphatischer Diisocyanate (a1) sind 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, Tetramethylcyclohexandiisocyanat, Bis(4'-isocyanatocyclohexyl)methan, (4'-Isocyanatocyclohexyl)-(2'-isocyanatocyclohexyl)methan, 2,2-Bis(isocyanatocyclohexyl)propan, 2,2-(4'-Isocyanatocyclohexyl)-(2'-isocyanatocyclohexyl)propan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat), 2,4- oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften DO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, wie 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan.

[0061] Beispiele geeigneter aromatischer Diisocyanate (a1) sind 2,4- oder 2,6-Toluylidiisocyanat oder deren Isomerengemische, m- oder p-Xylylidiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan oder deren Isomerengemische, 1,3- oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenyl-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylether.

[0062] Vorzugsweise werden aliphatische und cycloaliphatische Diisocyanate (a1), insbesondere Hexamethylendiisocyanat, 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Isophorondiisocyanat und/oder Di(isocyanatocyclohexyl)methan verwendet.

[0063] Beispiele geeigneter Polyisocyanate (a1) sind sind Triisocyanate wie Nonantriisocyanat (NTI) sowie Polyisocyanate (a1) auf der Basis der vorstehend beschriebenen Diisocyanate und Triisocyanate (a1), insbe-

sondere Oligomere, die Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Carbodiimid-, Harnstoff- Uretonimin- und/oder Uretidiongruppen enthalten. Beispiele geeigneter Polyisocyanaten (b1) dieser Art sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den Patentschriften und Patentanmeldungen CA 2,163,591 A1, US 4,419,513 A, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A1, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A1, DE 40 15 155 A1, EP 0 303 150 A1, EP 0 496 208 A1, EP 0 524 500 A1, EP 0 566 037 A1, US 5,258,482 A, US 5,290,902 A, EP 0 649 806 A1, DE 42 29 183 A1 oder EP 0 531 820 A1 bekannt.

[0064] Vorzugsweise werden die Oligomeren (a1) von Hexamethylendiisocyanat und von Isophorondiisocyanat verwendet.

[0065] Beispiele geeigneter Verbindungen (a2) sind die Monoester von
 (a21) Diolen und Polyolen, die vorzugsweise 2 bis 20 Kohlenstoffatome und mindestens 2 Hydroxylgruppen im Molekül enthalten, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,1-Dimethyl-1,2-ethandiol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Ditrिमethylolpropan, Erythrit, Sorbit, Polytetrahydrofuran mit einer mittleren Molekulargewicht von 162 bis 2.000, Poly-1,3-propandiol mit einer mittleren Molekulargewicht von 134 bis 400 oder Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht zwischen 150 und 500, insbesondere Ethylenglykol; mit
 (a22) alpha,beta-ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Acrylalmidoglykolsäure, Methacrylamidoglykolsäure, insbesondere Acrylsäure.

[0066] Weitere Beispiele geeigneter Verbindungen (a2) sind die Monovinylether der vorstehend beschriebenen Diole und Polyole (a21).

[0067] Weitere Beispiele geeigneter Verbindungen (a2) sind die Monoester oder Monoamide der vorstehend beschriebenen alpha,beta-ungesättigten Carbonsäuren (a22) mit
 (a23) Aminoalkoholen, wie 2-Aminoethanol, 2-(Methylamino)ethanol, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol oder 2-(2-Aminoethoxy)ethanol,
 (a24) Thioalkoholen, wie 2-Mercaptoethanol, oder
 (a25) Polyaminen, wie Ethylendiamin oder Diethylentriamin.

[0068] Insbesondere wird 2-Hydroxyethylacrylat verwendet.

[0069] Beispiele geeigneter Verbindungen (a3) sind
 (a31) Hydroxycarbonsäuren, wie Hydroxyessigsäure (Glykolsäure), 2- oder 3-Hydroxypropionsäure, 3- oder 4-Hydroxybuttersäure, Hydroxypivalinsäure, 6-Hydroxycapronsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, 2,3-Dihydroxypropionsäure (Glyzerinsäure), Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Trimethylollessigsäure, Salicylsäure, 3- oder 4-Hydroxybenzoesäure oder 2-, 3- oder 4-Hydroxizimtsäure,
 (a32) Aminosäuren, wie 6-Aminocapronsäure, Aminoessigsäure (Glycin), 2-Aminopropionsäure (Alanin), 3-Aminopropionsäure (beta-Alanin) oder die weiteren essenziellen Aminosäuren; N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-glycin, N-[Bis(hydroxymethyl)-methyl]-glycin oder Imidodiessigsäure,
 (a33) Zuckersäuren, wie Gluconsäure, Glucarsäure, Glucuronsäure, Galacturonsäure oder Schleimsäure (Galactarsäure),
 (a34) Thiolcarbonsäuren, wie Mercaptoessigsäure, oder
 (a35) Sulfonsäuren, wie 2-Aminoethansulfonsäure (Taurin), Aminomethansulfonsäure, 3-Aminopropansulfonsäure, 2-[4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl]-ethansulfonsäure, 3-[4-(2-hydroxyethyl)-piperazinyl]-propansulfonsäure, N-[Tris(hydroxymethyl)-methyl]-2-aminoethansulfonsäure, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethansulfonsäure, 5-Sulfosalicylsäure, 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure, Phenol-4-sulfonsäure oder Sulfanilsäure.

[0070] Insbesondere wird Hydroxyessigsäure (Glykolsäure) (a31) verwendet.

[0071] Die Säuregruppen können ionisiert sein.

[0072] Beispiele geeigneter Gegenionen sind Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium-, Cäsium-, Magnesium-, Strontium, Barium- oder Ammoniumionen sowie primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumionen, die sich von üblichen und bekannten organischen Aminen ableiten.

[0073] Beispiele geeigneter Verbindungen (a4) sind die vorstehend beschriebenen Verbindungen Diole und Polyole (a21), Aminoalkohole (a23), Thioalkohole (a24) oder Polyamine (a25).

[0074] Vorzugsweise werden zur Herstellung der Urethan(meth)acrylate (A111) die Verbindungen (a1), (a2) und (a3) sowie gegebenenfalls (a4) in einem molaren Verhältnis miteinander umgesetzt, dass auf 3 equ. Isocyanatgruppen aus der Verbindung (a1)

- 0,5 bis 3, bevorzugt 0,8 bis 2,5, besonders bevorzugt 1,0 bis 2,2 und insbesondere 1,4 bis 1,8 equ. isocyanatreaktive funktionelle Gruppen aus der Verbindung (a2) und
- 0,001 bis 1,5, bevorzugt 0,005 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,8 und insbesondere 0,1 bis 0,5 equ. isocyanatreaktive funktionelle Gruppen aus der Verbindung (a3) sowie gegebenenfalls
- 0 bis 2, bevorzugt 0,1 bis 1,8, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1,3 equ. isocyanatreaktive funktionelle Gruppen aus der Verbindung (a4)

kommen.

[0075] Es können aber auch Urethan(meth)acrylate (A111), die aus mindestens einem Umsetzungsprodukt mit einem Gehalt an Epoxidgruppen (berechnet als $M = 42$ Dalton) $< 0,2$ Gew.-% und einer Säurezahl < 10 , vorzugsweise < 6 und insbesondere < 4 mg KOH/g, herstellbar aus mindestens einer olefinisch ungesättigten Carbonsäure und mindestens einem Glycidylester einer ungesättigten Carbonsäure, sowie mindestens einem Polyisocyanat hergestellt werden, verwendet werden.

[0076] Ein Beispiel für ein besonders gut geeignetes Umsetzungsprodukt ist das Umsetzungsprodukt von Acrylsäure mit Glycidymethacrylat. Ganz besonders gut geeignete Umsetzungsprodukte dieser Art enthalten, jeweils bezogen auf ihre jeweilige Gesamtmenge, mindestens 60, vorzugsweise mindestens 70 und insbesondere mindestens 80 Gew.-% einer Mischung aus 3-Acryloyloxy-2-hydroxy-propylmethacrylat und 2-Acryloyloxy-3-hydroxy-propylmethacrylat.

[0077] Die Urethan(meth)acrylate (A111) sowie die Verfahren zu ihrer Herstellung werden im Detail in der deutschen Patentanmeldung DE 103 57 712 A1, Seite 3, Absatz [0008], Seite 3, Absatz [0011], bis Seite 5, Absatz [0022], sowie Seite 9, Beispiele, Absatz [0050], bis Seite 13, Absatz [0061], Seite 14, Absatz [0067], und Seite 15, Absatz [0070], bis Seite 16, Absatz [0075], beschrieben.

[0078] Methodisch gesehen, weist die Herstellung der Urethan(meth)acrylate (A111) keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt unter den üblichen und bekannten Bedingungen der Umsetzung von Polyisocyanaten unter Ausschluss von Wasser bei Temperaturen von 5 bis 100°C. Um eine Polymerisation der olefinisch ungesättigten Doppelbindungen zu inhibieren, wird vorzugsweise unter einem sauerstoffhaltigen Gas gearbeitet, insbesondere unter Luft oder Luft-Stickstoff-Gemischen.

[0079] Die Pulverdispersion (A1) besteht aus mindestens einer dispersen Phase (A11) und einer kontinuierlichen wässrigen Phase (A12). Im einfachsten Fall besteht die disperse Phase (A11) aus dem Bindemittel (A111) und die kontinuierliche Phase (A12) aus Wasser. Vorzugsweise enthält aber die Pulverdispersion (A1) noch mindestens einen üblichen und bekannten Zusatzstoff (A112) in üblichen und bekannten Mengen.

[0080] Je nach seinen physikalisch chemischen Eigenschaften kann ein Zusatzstoff (A112) in der dispersen Phase (A11), d. h. den dimensionsstabilen Partikeln (A11), vorliegen; er kann aber auch eine separate disperse Phase (A13) bilden, wie beispielsweise ein Pigment. Außerdem kann er ausschließlich in der wässrigen Phase (A12) vorliegen, wie beispielsweise ein wasserlösliches Salz, oder sich in der Grenzfläche zwischen wässriger Phase (A12) und disperser Phase (A11) ansammeln, wie beispielsweise ein Netzmittel. Nicht zuletzt kann sich der Zusatzstoff (A112) zwischen der dispersen Phase (A11) und der wässrigen Phase (A12) verteilen, wie beispielsweise ein molekulardispers gelöster organischer Farbstoff. Der Fachmann vermag daher in einfacher Weise vorherzusagen, wie sich ein Zusatzstoff (A112) in der Pulverdispersion (A1) verhalten wird.

[0081] Bevorzugt wird der Zusatzstoff (A112) aus der Gruppe, bestehend aus rückstandsfrei oder im Wesentlichen rückstandsfrei thermisch zersetzbaren Salzen; von den Bindemitteln (A111) verschiedenen physikalisch, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Bindemitteln; thermisch härtbaren Vernetzungsmitteln; Neutralisationsmitteln; thermisch härtbaren Reaktivverdünnern; mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktivverdünnern; opaken und transparenten, farb- und/oder effektgebenden Pigmenten, insbesondere organischen und anorganischen Metalleffektpigmenten, Interferenzpigmenten, fluoreszierenden Pigmenten, elektrisch leitfähigen Pigmenten, magnetisch abschirmenden Pigmenten und korrosionshemmenden Pigmenten; molekulardispers löslichen Farbstoffen; opaken und transparenten, organischen und anorganischen Füllstoff-

fen; organischen und anorganischen Nanopartikeln; Lichtschutzmitteln; Antioxidantien; Entlüftungsmitteln; Netzmitteln; Emulgatoren; Slipadditiven; Polymerisationsinhibitoren; Initiatoren der radikalischen Polymerisation, insbesondere Photoinitiatoren; thermolabilen radikalischen Initiatoren; Haftvermittlern; Verlaufmitteln; filmbildenden Hilfsmitteln; Rheologiehilfsmitteln, wie Verdicker und strukturviskose Sag control agents, SCA; Flammschutzmitteln; Korrosionsinhibitoren; Rieselhilfen; Wachsen; Sikkativen; Bioziden und Mattierungsmitteln; ausgewählt.

[0082] Bevorzugt enthält die Pulverdispersion (A1) rückstandsfrei oder im Wesentlichen rückstandsfrei thermisch zersetzbare Salze, Lichtschutzmittel, Netzmittel, Emulgatoren, Verlaufmittel, Photoinitiatoren oder thermolabile radikalische Initiatoren und Rheologiehilfsmittel als Zusatzstoffe (A112).

[0083] Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (A112) sind aus den deutschen Patentanmeldungen

- DE 101 26 649 A1, Seite 16, Absatz [0145], bis Seite 18, Absatz [0189],
- DE 100 27 270 A1, Seite 11, Absätze [0106] und [0107] oder
- DE 101 35 997 A1, Seite 3 [0022], bis Seite 4, Absatz [0033], und Seite 4, Absätze [0039] und [0040], Seite 10, Absätze [0092] bis [0101],

bekannt.

[0084] Enthält die Pulverdispersion (A1) thermisch härtbare Bestandteile (A112), sind sie in den dimensionsstabilen Partikeln (A11) vorzugsweise in einer Menge < 40 Gew.-%, bevorzugt < 30 Gew.-% und insbesondere < 20 Gew.-% enthalten.

[0085] Die Pulverdispersion (A1) wird vorzugsweise durch das aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 013 A1, dem deutschen Patent DE 198 41 842 C2 oder der deutschen Patentanmeldung DE 100 55 464 A1 bekannte Sekundärdispersionsverfahren hergestellt.

[0086] Bei diesem Verfahren werden die Bindemittel (A111) sowie gegebenenfalls die Zusatzstoffe (A112) in organischen Lösemitteln, insbesondere leicht flüchtigen, wassermischbaren Lösemitteln, gelöst. Die resultierenden Lösungen werden mit Hilfe von Neutralisationmitteln (A112) in Wasser (A12) dispergiert. Sodann wird mit Wasser (A12) unter Rühren verdünnt. Es bildet sich zunächst eine Wasser-in-Öl-Emulsion aus, die bei weiterer Verdünnung in eine Öl-in-Wasser-Emulsion umschlägt. Dieser Punkt wird im Allgemeinen bei Festkörpergehalten von < 50 Gew.-%, bezogen auf die Emulsion, erreicht und ist äußerlich an einem stärkeren Abfall der Viskosität während der Verdünnung erkennbar.

[0087] Die Öl-in-Wasser-Emulsion kann auch direkt durch die Schmelzeemulgierung der Bindemittel (A111) sowie gegebenenfalls der Zusatzstoffe (A112) in Wasser (A12) hergestellt werden.

[0088] Dabei ist es von Vorteil, wenn die Netzmittel (A112) der organischen Lösung und/oder dem Wasser (A12) vor oder während dem Emulgieren zugesetzt werden. Vorzugsweise werden sie zur organischen Lösung gegeben.

[0089] Die so erhaltene, noch lösemittelhaltige Emulsion wird anschließend durch azeotrope Destillation von Lösemitteln befreit.

[0090] Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die zu entfernenden Lösemittel bei einer Destillationstemperatur unterhalb 70°C, bevorzugt unterhalb 50°C und insbesondere unterhalb 40°C abdestilliert werden. Gegebenenfalls wird der Destillationsdruck hierbei so gewählt, dass bei höher siedenden Lösemitteln dieser Temperaturbereich eingehalten wird.

[0091] Im einfachsten Fall kann die azeotrope Destillation dadurch bewerkstelligt werden, dass man die Emulsion bei Raumtemperatur im offenen Gefäß während mehrerer Tage rührt. Im bevorzugten Fall wird die lösemittelhaltige Emulsion durch Vakuumdestillation von den Lösemitteln befreit.

[0092] Die abgedunstete oder abdestillierte Menge an Wasser und Lösemitteln werden zur Vermeidung von hohen Viskositäten durch Wasser (A12) ersetzt. Die Zugabe des Wassers (A12) kann vorher, nachher oder auch während des Abdunstens oder der Destillation durch portionsweise Zugabe erfolgen.

[0093] Nach Verlust der Lösemittel steigt die Glasübergangstemperatur der dispergierten dimensionsstabilen Partikel (A11) an, und es bildet sich anstelle der bisherigen lösemittelhaltigen Emulsion die strukturviskose

wässrige Pulverdispersion (A1) aus.

[0094] Gegebenenfalls werden die dimensionsstabilen Partikel (A11) im nassen Zustand mechanisch zerkleinert, was auch als Nassvermahlung bezeichnet wird. Vorzugsweise werden hierbei Bedingungen angewandt, dass die Temperatur des Mahlguts 70, bevorzugt 60 und insbesondere 50°C nicht überschreitet. Vorzugsweise beträgt der spezifische Energieeintrag während des Mahlprozesses 10 bis 1.000, bevorzugt 15 bis 750 und insbesondere 20 bis 500 Wh/g.

[0095] Für die Nassvermahlung können die unterschiedlichsten Vorrichtungen angewandt werden, die hohe oder niedrige Scherfelder erzeugen.

[0096] Beispiele geeigneter Vorrichtungen, die niedrige Scherfelder erzeugen, sind übliche und bekannte Rührkessel, Spalthomogenisatoren, Microfluidizer oder Dissolver.

[0097] Beispiele geeigneter Vorrichtungen, die hohe Scherfelder erzeugen, sind übliche und bekannte Rührwerksmühlen oder Inline-Dissolver.

[0098] Besonders bevorzugt werden die Vorrichtungen, die hohe Scherfelder erzeugen, angewandt. Von diesen sind die Rührwerksmühlen erfindungsgemäß besonders vorteilhaft und werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.

[0099] Generell wird bei der Nassvermahlung die Pulverdispersion (A1) mit Hilfe geeigneter Vorrichtungen, wie Pumpen, insbesondere Zahnradpumpen, den vorstehend beschriebenen Vorrichtungen zugeführt und im Kreis hierüber gefahren, bis die gewünschte Teilchengröße erreicht ist.

[0100] Vorzugsweise wird die Pulverdispersion (A1) vor ihrer Verwendung filtriert. Hierfür werden die üblichen und bekannten Filtrationsvorrichtungen und Filter verwendet. Die Maschenweite der Filter kann breit variieren und richtet sich in erster Linie nach der Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung der Partikel. Der Fachmann kann daher die geeigneten Filter leicht anhand dieses physikalischen Parameters ermitteln. Beispiele geeigneter Filter sind Monofilament-Flächenfilter oder -Beutelfilter. Diese sind am Markt unter den Marken Pong® oder Cuno® erhältlich.

[0101] Die vorstehend beschriebenen Pulverdispersion (A1) wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens im Verfahrensschritt (6) mit den übrigen Bestandteilen (A2) des farb- und/oder effektgebenden Beschichtungsstoffs (A) vermischt, wonach die resultierende Mischung (A) im Verfahrensschritt (7) homogenisiert wird.

[0102] Dabei kann die Menge der Pulverdispersion (A1), die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt wird, breit variieren und so den Erfordernissen des Einzelfalls hervorragend angepasst werden. Vorzugsweise wird so viel an Pulverdispersion (A1) verwendet, dass der farb- und/oder effektgebende Beschichtungsstoff (A), bezogen auf seine Gesamtmenge, 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 17,5 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% der Bindemittel (A111) enthält.

[0103] Beispiele geeigneter Bestandteile (A2), die mit Vorteil für die Herstellung des farb- und/oder effektgebenden Beschichtungsstoffs (A) verwendet werden können, sind aus der internationalen Patentanmeldung WO 92/15405, Seite 2, Zeile 35, bis Seite 12, Zeile 14, den deutschen Patentanmeldungen

- DE 44 37 535 A1, Seite 2, Zeile 24, bis Seite 6, Zeile 59,
- DE 199 14 98 A1, Spalte 4, Zeile 23, bis Spalte 15, Zeile 63,
- DE 199 48 004 A1, Seite 3, Zeile 14, bis Seite 17, Zeile 5, und

oder dem deutschen Patent DE 100 43 405 C1, Spalte 5, Absätzen [0030] bis [0033] und Spalte 9, Absatz [0062], bis Spalte 11, Absatz [0070], bekannt. Vorzugsweise werden sie in den üblichen und bekannten, wirksamen Mengen verwendet.

[0104] Die im Verfahrensschritt (1) resultierende farb- und/oder effektgebende Schicht (A) wird im Verfahrensschritt (2) getrocknet, ohne sie dabei vollständig zu härten.

[0105] Die Trocknung kann durch die Verwendung eines gasförmigen, flüssigen und/oder festen, heißen Mediums, wie heiße Luft, erhitztes Öl oder erhitzte Walzen, oder von Mikrowellenstrahlung, Infrarotlicht und/oder nahem Infrarotlicht (NIR), beschleunigt werden. Vorzugsweise wird die Nassschicht in einem Umluftofen bei

23 bis 150°C, bevorzugt 30 bis 120°C und insbesondere 50 bis 100°C getrocknet.

[0106] Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, die farb- und/oder effektgebende Schicht (A) vor dem Verfahrensschritt (3) mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, zu bestrahlen. Dabei können die nachstehend beschriebenen, üblichen und bekannten Methoden und Vorrichtungen verwendet werden. Bei der Bestrahlung kann eine Dosis angewandt werden, die für die vollständige radikalische Polymerisation der vorhandenen radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen ausreichend ist. Bevorzugt wird indes eine Dosis verwendet, bei der nicht alle vorhandenen radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen radikalisch polymerisieren.

[0107] Vorzugsweise wird der farb- und/oder effektgebende Beschichtungsstoff (A) im Verfahrensschritt (1) in einer Nassschichtdicke appliziert, dass nach der vollständigen Härtung der farb- und/oder effektgebenden Schicht (A) im Verfahrensschritt (4) eine Schichtdicke von 5 bis 25 µm, bevorzugt 5 bis 20 µm und insbesondere 5 bis 15 µm resultiert.

[0108] Im Verfahrensschritt (3) wird die farb- und/oder effektgebende Schicht (A) mit mindestens einem transparenten Beschichtungsstoff (B) beschichtet.

[0109] Der transparente Beschichtungsstoff (B) kann eine Zusammensetzung aufweisen, dass nach der vollständigen Härtung der transparenten Schicht (B) im Verfahrensschritt (4) eine transparente Decklackierung (B) resultiert, die klar, glänzend, mattiert, getönt oder farblos ist. Vorzugsweise ist die transparente Decklackierung (B) eine farblose, klare und glänzende Klarlackierung.

[0110] Als transparente Beschichtungsstoffe (B) werden daher vorzugsweise die üblichen und bekannten, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual-Cure-) hartbaren Klarlacke verwendet. Beispiele geeigneter Klarlacke sind aus dem deutschen Patent DE 100 43 405 C1, Spalte 8, Absatz [0054], oder der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1, Seite 18, Zeilen 7 bis 30, bekannt.

[0111] Die transparenten Beschichtungsstoffe (B) werden im Verfahrensschritt (3) in einer Nassschichtdicke appliziert, dass nach ihrer vollständigen Härtung im Verfahrensschritt (4) eine Schichtdicke von vorzugsweise 10 bis 100 µm, bevorzugt 20 bis 80 µm und insbesondere 25 bis 70 µm resultiert.

[0112] Im Verfahrensschritt (4) werden zumindest die vorstehend beschriebenen Schichten (A) und (B) gemeinsam gehärtet.

[0113] Es ist ein großer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass die Härtung nicht nur durch Dual-Cure-Härtung, sondern im Bedarfsfall auch rein thermisch erfolgen kann. Dies ist insbesondere von Bedeutung, wenn auch die Schattenzonen von dreidimensional komplex geformten Substraten wie Automobilkarosserien vollständig gehärtet werden sollen.

[0114] Methodisch gesehen, weist die thermische Härtung keine Besonderheiten auf, sondern kann mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Vorrichtungen und Verfahren durchgeführt werden.

[0115] Methodisch gesehen, weist auch die Härtung mit aktinischer Strahlung keine Besonderheiten auf, sondern kann mit Hilfe der üblichen und bekannten Vorrichtungen und Verfahren, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A1, Spalte 10, Zeilen 31 bis 61, der deutschen Patentanmeldung DE 102 02 565 A1, Seite 9, Absatz [0092], bis Seite 10, Absatz [0106], der deutschen Patentanmeldung DE 103 16 890 A1, Seite 17, Absätze [0128] bis [0130], in der internationalen Patentanmeldung WO 94/11123, Seite 2, Zeilen 35, bis Seite 3, Zeile 6, Seite 3, Zeilen 10 bis 15, und Seite 8, Zeilen 1 bis 14, oder dem amerikanischen Patent US 6,743,466 B2, Spalte 6, Zeile 53, bis Spalte 7, Zeile 14, beschrieben werden, durchgeführt werden.

[0116] Die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellten farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen erfüllen alle Anforderungen, die an Automobillackierungen gestellt werden (vgl. das europäische Patent EP 0 352 298 B1, Seite 15, Zeilen 42, bis Seite 17, Zeile 40) und entsprechen in ihrem Erscheinungsbild (Appearance) einer Class-A-Oberfläche in vollem Umfang.

Beispiele und Vergleichsversuche

Herstellbeispiel 1

Der Herstellung der durch UV-Strahlung initiierte radikalische Polymerisation härtbaren Pulverdispersion (A1-1)

[0117] Für die Herstellung der Pulverdispersion (A1-1) wurde zunächst das Bindemittel (A111-1) in folgender Weise hergestellt.

[0118] Isopropenylidencyclohexanol wurde in Hydroxyethylacrylat bei 60°C unter Rühren grob dispergiert. Zu dieser Suspension wurden die Polyisocyanate, Pentaerythrit-tri/tetra-acrylat, Hydrochinonmonomethylether, 1,6-Di-tert.-butyl-p-kresol und Methylethylketon gegeben. Nach der Zugabe von Dibutylzinndilaurat erwärmte sich das Reaktionsgemisch. Es wurde bei 75°C mehrere Stunden lang gerührt, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen konstant war. Anschließend wurden Glykolsäure und Methanol hinzugegeben und solange gerührt, bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren.

[0119] Die hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen und die Polyisocyanate wurden in Mengen eingesetzt, dass sich die nachfolgend aufgeführten Äquivalentverhältnisse ergaben:

Isopropenylidencyclohexanol	33,7 equ. OH
2-Hydroxyethylacrylat	24,7 equ. OH
Pentaerythrit-tri/tetra-acrylat (mittlere OH-Zahl: 100 bis 111 mg KOH/g)	24,7 equ. OH
Basonat® HI 100 der Firma BASF AG	56,25 equ. NCO
Allophanat aus Hexamethylendiisocyanat und 2-Hydroxyethylacrylat gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 00/39183	18,75 equ. NCO
Desmodur® W der Firma Bayer-Aktiengesellschaft	25 equ. NCO
Hydrochinonmonomethylether	0,05 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper
1,6-Di-tert.-butyl-p-kresol	0,1 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper
Methylethylketon	entsprechend einem Festkörper von 70 Gew.-% in
Dibutylzinndilaurat	0,02 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper
Glykolsäure	6,8 equ. OH
Methanol	10,1 equ. OH

[0120] Das Urethan(meth)acrylat (A111-1) wies einen Festkörpergehalt von 70 Gew.-%, eine Glasübergangstemperatur von 2,5°C, einen Gehalt an olefinisch ungesättigten Doppelbindungen von 2,93 equ./kg und eine Säurezahl von 18,85 mg KOH/g auf.

[0121] Außerdem wurde das Urethan(meth)acrylat (A111-2) in der vorstehend beschriebenen Weise hergestellt, nur dass Desmodur® W durch die äquivalente Menge an Allophanat aus Hexamethylendiisocyanat und 2-Hydroxyethylacrylat gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 00/39183 ersetzt wurde. Das Urethan(meth)acrylat (A111-2) wies einen Festkörpergehalt von 71 Gew.-%, eine Glasübergangstemperatur von 12,3°C, einen Gehalt an olefinisch ungesättigten Doppelbindungen von 3 equ./kg und eine Säurezahl von 15,8 mg KOH/g auf.

[0122] Die Pulverdispersion (A1-1) wurde mit Hilfe des Sekundärdispersionsverfahrens durch Vermischen der folgenden Bestandteile in der angegebenen Reihenfolge, Abdestillieren der organischen Lösemittel, Ersatz der entfernten organischen Lösemittel durch Wasser und Homogenisieren der resultierenden Mischung hergestellt:

- 751,123 Gewichtsteile Urethan(meth)acrylat (A111-1),
- 93,696 Gewichtsteile Urethan(meth)acrylat (A111-2),
- 26,289 Gewichtsteile Methylethylketon,
- 12,137 Gewichtsteile Lutensol® AT 50 (handelsübliches Netzmittel der Firma BASF Aktiengesellschaft),
- 20,861 Gewichtsteile Triethylamin,
- insgesamt 35,052 Gewichtsteile Irgacure® 184 (handelsüblicher Photoinitiator der Firma Ciba Specialty Chemicals) und Lucirin® TPO (handelsüblicher Photoinitiator der Firma BASF Aktiengesellschaft) in Ge-

wichtsverhältnis von 5:1,

- 1.660,842 Gewichtsteile deionisiertes Wasser,
- 24 Gewichtsteile Acrysol® RM-8W (handelsüblicher Assoziativverdicker der Firma Rohm und Haas) und
- 24 Gewichtsteile deionisiertes Wasser.

Herstellbeispiel 2

Die Herstellung der durch thermisch initiierte radikalische Polymerisation hartbaren Pulverdispersion (A1-2)

[0123] Die Pulverdispersion (A1-2) wurde mit Hilfe des Sekundärdispersionsverfahrens durch Vermischen der folgenden Bestandteile in der angegebenen Reihenfolge, Abdestillieren der organischen Lösemittel, Ersatz der entfernten organischen Lösemittel durch Wasser und Homogenisieren der resultierenden Mischung hergestellt:

- 755,198 Gewichtsteile Urethan(meth)acrylat (A111-1),
- 496,374 Gewichtsteile Urethan(meth)acrylat (A111-2),
- 52,864 Gewichtsteile Methylethylketon,
- 12,203 Gewichtsteile Lutensol® AT 50 (handelsübliches Netzmittel der Firma BASF Aktiengesellschaft),
- 20,974 Gewichtsteile Triethylamin,
- 13,745 Gewichtsteile Initiator BK (oligomerer Benzpinakolsilylether in Triethylphosphat/Toluol der Firma Bayer Distribution Service GmbH),
- 13,216 Gewichtsteile des handelsüblichen Verlaufsadditivs Byk® N der Firma Byk Chemie,
- 1.635,428 Gewichtsteile deionisiertes Wasser,
- 24 Gewichtsteile Acrysol® RM-8W (handelsüblicher Assoziativverdicker der Firma Rohm und Haas) und
- 24 Gewichtsteile deionisiertes Wasser.

Herstellbeispiel 3

Die Herstellung der durch thermisch initiierte radikalische Polymerisation härtbaren Pulverdispersion (A1-3)

[0124] Für die Herstellung der Pulverdispersion (A1-3) wurde zunächst das Urethan(meth)acrylat (A111-3) nach der folgenden Vorschrift hergestellt.

[0125] 9.290 g Glycidymethacrylat, 70 g Triphenylphosphin und 14 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol wurden in einem geeigneten Rührkessel vorgelegt. Es wurden 5 l/h Luft durch und 10l/h über die Mischung geleitet. Die Mischung wurde unter Rühren auf 70°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden innerhalb von fünf Stunden 4.710 g Acrylsäure zudosiert. Die Temperatur stieg zu Beginn auf 81°C. Nach dem Abklingen Exothermie wurde die Reaktionsmischung bei 65 bis 70°C gehalten. Nach dem Ende der Zugabe wurde die Temperatur auf 90°C gesteigert. Nach sechs Stunden bei 90°C wurde an einer entnommenen Probe eine Säurezahl von 9,4 mg KOH/g gemessen. Anschließend wurden weitere 14 g Triphenylphosphin zugesetzt. Nach weiteren sechs Stunden bei 90°C wurde an einer entnommenen Probe eine Säurezahl von 1,8 mg KOH/g gemessen. Die Reaktionsmischung wurde weitere 24 Stunden bei 90°C gerührt und anschließend wurde ihr Epoxidgehalt bestimmt. Er lag bei 0,1 Gew.-%.

[0126] In einem für die Umsetzung von Polyisocyanaten geeigneten Reaktionsgefäß mit Rührer und Gaseinleitungsrohr, wurden unter Einleitung von 0,3 l/h Luft 1.724,22 g eines Polyisocyanats auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat (Desmodur® XP 2410 der Firma Bayer AG), 1.155 g Butylacetat, 4,09 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol und 2,04 g eines zinnhaltigen Katalysators (Desmorapid® Z der Firma Bayer AG) vorgelegt und unter Rühren auf 60°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden unter Rühren 2.304,65 g des vorstehend beschriebenen Umsetzungsprodukts während zwei Stunden zur Vorlage zudosiert. Die resultierende Reaktionsmischung wurde noch während 10 Stunden bei 60°C gerührt, bis ein Isocyanatgehalt < 0,1 Gew.-% erreicht war. Das resultierende Urethan(meth)acrylat (A111-3) wies einen Festkörpergehalt von 76,6 Gew.-%, eine Glasübergangstemperatur von 2°C, eine Säurezahl von 20 mg KOH/g und einen Gehalt an olefinisch ungesättigten Doppelbindungen von 3,89 equ./kg auf.

[0127] Die Pulverdispersion (A1-3) wurde mit Hilfe des Sekundärdispersionsverfahrens durch Vermischen der folgenden Bestandteile (in Methylethylketon gelöst) in der angegebenen Reihenfolge, Abdestillieren der organischen Lösemittel, Ersatz der entfernten organischen Lösemittel durch Wasser und Homogenisieren der resultierenden Mischung hergestellt:

- 1.021,995 Gewichtsteile Urethan(meth)acrylat (A111-3),
- 9,866 Gewichtsteile Lutensol® AT 50 (handelsübliches Netzmittel der Firma BASF Aktiengesellschaft),

- 20,974 Gewichtsteile Triethylamin,
- 11,13 Gewichtsteile Initiator BK (oligomerer Benzpinakolsilylether in Triethylphosphat/Toluol der Firma Bayer Distribution Service GmbH),
- 10,4 Gewichtsteile des handelsüblichen Verlaufsadditivs Byk® N der Firma Byk Chemie,
- 1.327,372 Gewichtsteile deionisiertes Wasser,
- 19,2 Gewichtsteile Acrysol® RM-8W (handelsüblicher Assoziativverdicker der Firma Rohm und Haas) und
- 19,2 Gewichtsteile deionisiertes Wasser.

Beispiele 1 bis 3 und Vergleichsversuch V1

Die Herstellung der farbgebenden Mehrschichtlackierungen 1 bis 3 (Beispiele 1 bis 3) und der farbgebenden Mehrschichtlackierung V1 (Vergleichsversuch V1)

[0128] Für die Herstellung der farbgebenden Mehrschichtlackierungen 1 bis 3 der Beispiele 1 bis 3 wurden zunächst die Basislacke 1 bis 3 hergestellt.

Basislack 1:

[0129] Es wurden 8,1 Gewichtsteile einer 3 Gew.-%-igen wässrigen Lösung eines synthetischen Natrium-Magnesium-Schichtsilikats (Laponite® der Firma Laporte), 10 Gewichtsteile deionisiertes Wasser und 0,14 Gewichtsteile Trimethylamin vorgelegt. Dazu wurde eine Mischung aus 6,5 Gewichtsteilen deionisiertes Wasser und Viscalex® HV 30 (handelsüblicher Assoziativverdicker der Firma Ciba Specialty Chemicals auf der Basis eines Methacrylatcopolymerisats) hinzu gegeben, wonach man die resultierende Mischung homogenisierte. Anschließend wurde eine Mischung aus 0,4 Gewichtsteilen Nopco® DSX 1550 (handelsüblicher Assoziativverdicker der Firma Cognis Deutschland GmbH auf der Basis eines hydrophoben Polyurethans) und 7,8 Gewichtsteilen deionisiertes Wasser hinzu gegeben, wonach man die resultierende Mischung homogenisierte.

[0130] Zu dieser Vorlage wurde eine Mischung aus 33,9 Gewichtsteilen der Pulverdispersion (A1-1) des Herstellbeispiels 1, 0,3 Gewichtsteilen Tetramethyldecindiol (50-prozentig in Butylglykol), 9,45 Gewichtsteilen einer Russpaste, hergestellt aus

- 57 Gewichtsteilen der acylierten Polyurethandispersion gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 44 37 535 A1,
- 2 Gewichtsteilen Polypropylenglykol,
- 25 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser,
- 10 Gewichtsteilen Russ Monarch 1400 und
- 6 Gewichtsteilen Neutralisationslösung (Dimethylethanolamin, 10-prozentig in Wasser);

2,6 Gewichtsteilen Butylglykol, 2,4 Gewichtsteilen 1-Propoxy-2-propanol, 1,2 Gewichtsteilen Solventnaphtha® und 2,4 Gewichtsteilen Shellsol® T zudosiert, wonach man die resultierende Mischung homogenisierte.

[0131] Zu der Mischung wurde eine Lösung von einem Gewichtsteil Pripol® 2033 (handelsübliches Fettdiol der Firma Uniqema) in 2,4 Gewichtsteilen 1-Propoxy-2-propanol zudosiert, wonach man die resultierende Mischung erneut homogenisierte.

[0132] Abschließend wurde eine Mischung aus 3,3 Gewichtsteilen einer Talkumpaste, hergestellt aus

- 48,2 Gewichtsteilen der acylierten Polyurethandispersion gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 44 37 535 A1,
- 3 Gewichtsteilen Poly Propylenglykol,
- 28 Gewichtsteilen Talkum,
- 19 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser,
- 1,4 Gewichtsteile des handelsüblichen Dispergierungsmittels Disperbyk® 184 der Firma Byk Chemie und
- Neutralisationslösung (Dimethylethanolamin, 10-prozentig in Wasser), entsprechend einem pH-Wert von 8;

2 Gewichtsteilen Tributylphosphat und 0,66 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser hinzu gegeben, wonach man den resultierenden Basislack 1 homogenisierte. Der Basislack 1 diente der Herstellung der Mehrschichtlackierung 1.

Basislack 2:

[0133] Der Basislack 2 wurde wie der Basislack 1 hergestellt, nur dass an Stelle der Pulverdispersion (A1-1) des Herstellbeispiels 1 die Pulverdispersion (A1-2) des Herstellbeispiels 2 verwendet wurde. Der Basislack 2 diente der Herstellung der Mehrschichtlackierung 2.

Basislack 3:

[0134] Der Basislack 3 wurde wie der Basislack 1 hergestellt, nur dass an Stelle der Pulverdispersion (A1-1) des Herstellbeispiels 1 die Pulverdispersion (A1-3) des Herstellbeispiels 3 verwendet wurde. Der Basislack 3 diente der Herstellung der Mehrschichtlackierung 3.

[0135] Für den Vergleichsversuch V1 wurde der Basislack V1 analog der Vorschrift für die Herstellung des Basislacks 1 hergestellt, nur dass an Stelle der Pulverdispersion (A1-1) 33,9 Gewichtsteilen einer wässrigen Polyurethanharzdispersion eingesetzt wurde. Der Basislack V1 diente der Herstellung der Mehrschichtlackierung V1.

[0136] Es wurden zwei Serien der farbgebenden Mehrschichtlackierungen 1 bis 3 und V1 hergestellt.

[0137] Als Prüfbleche für die erste Serie wurden glatte Stahlbleche verwendet, die mit einer üblichen und bekannten, kathodisch abgeschiedenen und eingebrannten, glatten Elektrottauchlackierung beschichtet worden waren.

[0138] Als Prüfbleche für die zweite Serie wurden raue Stahlbleche verwendet, die mit einer üblichen und bekannten, kathodisch abgeschiedenen und eingebrannten, rauen Elektrottauchlackierung beschichtet worden waren.

[0139] Auf die Elektrottauchlackierungen wurden bei beiden Serien jeweils eine Schicht aus den Basislacken 2, 3 und V1 appliziert. Nach ihrer Applikation wurden die Basislackschichten 2, 3 und V1 jeweils während 10 Minuten bei 80°C vorgetrocknet.

[0140] Außerdem wurde bei beiden Serien jeweils eine Schicht aus einem handelsüblichen wässrigen Füller (Colorpro® I der Firma BASF Coatings AG) appliziert und während 10 Minuten bei 80°C getrocknet. Auf diese Schicht wurde jeweils eine Schicht aus dem Basislack 1 appliziert. Die resultierende Basislacksschicht 1 wurde ebenfalls während 10 Minuten bei 80°C getrocknet und mit UV-Strahlung einer Dosis von 1,5 J/cm² (eisendotierte Quecksilberdampfampe der Firma IST; Messung der Dosis mit Light Bug C) an der Luft bestrahlt.

[0141] Anschließend wurde auf die getrockneten Basislacksschichten 2, 3 und V1 und die getrocknete und mit UV-Strahlung bestrahlte Basislacksschicht 1 jeweils eine Schicht aus einem handelsüblichen Klarlack (Pro-Gloss® der Firma BASF Coatings AG) appliziert. Die resultierenden Klarlacksschichten wurden gemeinsam mit den Basislacksschichten 1 bis 3 und V1 während 20 Minuten bei 140°C gehärtet.

[0142] Die Mehrschichtlackierung 1 war wie folgt aufgebaut:

- Elektrottauchlackierung 20 ± 2 µm,
- Funktionsschicht oder Füller 15 ± 2 µm,
- Basislackierung 12 ± 2 µm und
- Klarlackierung 35 ± 5 µm.

[0143] Die Mehrschichtlackierungen 2 und 3 und V1 waren wie folgt aufgebaut:

- Elektrottauchlackierung 20 ± 2 µm,
- Basislackierung 18 ± 2 µm und
- Klarlackierung 35 ± 5 µm.

[0144] Die Basislackierungen 1 bis 3 und V1 der Mehrschichtlackierungen 1 bis 3 und 4 V1 wiesen eine hohe Kochergrenze von ≥ 20 µm auf. Ihre Zwischenschichthftung war vor und nach der Belastung mit Feuchtigkeit während 240 Stunden im Konstantklima-Test hervorragend (Gitterschnitttest: GT0). Auch die Steinschlagbeständigkeit war sehr gut (VDA: Note 2 bis 2,5).

[0145] Der Verlauf und die Abbildungsunterscheidbarkeit (DOI) der Mehrschichtlackierungen 1 bis 3 wurden mit dem Verlauf und der Abbildungsunterscheidbarkeit (DOI) der Mehrschichtlackierung V1 verglichen. Die Er-

gebnisse wurden in der Tabelle zusammengestellt, wobei lediglich die Änderung der Werte gegenüber den Werten der Mehrschichtlackierung V1 (= Standard) angegeben wurden.

Tabelle: Der Verlauf und die Abbildungsunterscheidbarkeit (DOI) der Mehrschichtlackierungen 1 bis 3 der Beispiele 1 bis 3 im Vergleich zu dem Verlauf und der Abbildungsunterscheidbarkeit (DOI) der Mehrschichtlackierung V1 des Vergleichsversuchs V1

Eigenschaft	Mehrschichtlackierung:		
	1	2	3
Verlauf:			
1. Serie:			
Longwave	-4,2	-4,2	-3,7
Shortwave	-11,3	-11,2	-15,5
2. Serie:			
Longwave	-4	-3,9	-5,5
Shortwave	-8,2	-8,3	-9,3
Abbildungsunterscheidbarkeit (DOI):			
1. Serie:	1,4	1,5	4,1
2. Serie:	1,4	1,4	1,6

[0146] Die Ergebnisse der Tabelle untermauerten, dass die Mehrschichtlackierungen 1 bis 3 einen erheblich besseren Verlauf und eine signifikant höhere Abbildungsunterscheidbarkeit (DOI) aufwiesen als die Mehrschichtlackierung V1, sodass sie in der Lage waren, Unebenheiten von Substraten, die beispielsweise durch schlechtere Stahlqualität oder einen schlechteren Verlauf der Elektrotauchlackierung hervorgerufen worden waren, sehr viel besser auszugleichen. Dies hatte auch einen sehr viel besseren Verlauf und eine bessere Abbildungsunterscheidbarkeit (DOI) der betreffenden Klarlackierungen zur Folge.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen, umfassend mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung (A) und mindestens eine transparente Decklackierung (B) gefunden, bei dem man

(1) mindestens einen farb- und/oder effektgebenden Beschichtungsstoff (A) auf ein unbeschichtetes oder beschichtetes Substrat appliziert,

(2) die resultierende farb- und/oder effektgebende Schicht (A), ohne sie vollständig zu härten, trocknet,

(3) mindestens einen transparenten Beschichtungsstoff (B) auf die getrocknete, farb- und/oder effektgebende Schicht (A) appliziert und

(4) zumindest die resultierende transparente Schicht (B) gemeinsam mit der farb- und/oder effektgebenden Schicht (A) härtet, wodurch die farb- und/oder effektgebende Basislackierung (A) und die transparente Decklackierung (B) resultieren,

dadurch gekennzeichnet, dass der farb- und/oder effektgebende Beschichtungsstoff (A) oder mindestens einer der farb- und/oder effektgebenden Beschichtungsstoffe (A) hergestellt wird, indem man

(5) mindestens eine, durch radikalische Polymerisation härtbare, wässrige, strukturviskose, von flüchtigen organischen Verbindungen völlig oder im Wesentlichen freie Pulverdispersion (A1), enthaltend als disperse Phase feste und/oder hochviskose unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel (A11) mit einer mit der Photonenkorrelationsspektroskopie gemessenen mittleren Partikelgröße z-Mean von 80 bis 750 nm, enthaltend mindestens ein radikalisch vernetzbares Bindemittel (A111) mit einer Glasübergangstemperatur von -70 bis +50°C, einem Gehalt an olefinisch ungesättigten Doppelbindungen von 2 bis 10 equ./kg und einem Gehalt an Säuregruppen von 0,05 bis 15 equ./kg in einer Menge von, bezogen auf (A), 50 bis 100 Gew.-%, separat herstellt,

(6) sie mit den übrigen Bestandteilen (A2) des farb- und/oder effektgebenden Beschichtungsstoffs (A) vermischt und

(7) die resultierende Mischung (A) homogenisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel (A111) der dimensionssta-

bilien Partikel (A11) der Pulverdispersion (A1) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 50.000 Dalton hat.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die olefinisch ungesättigten Doppelbindungen der Bindemittel (A111) der dimensionsstabilen Partikel (A11) der Pulverdispersion (A1) in Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, vorliegen.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die olefinisch ungesättigten Doppelbindungen der Bindemittel (A111) der dimensionsstabilen Partikel (A11) der Pulverdispersion (A1) in (Meth)Acrylatgruppen vorliegen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel (A111) der dimensionsstabilen Partikel (A11) der Pulverdispersion (A1) aus der Gruppe, bestehend aus oligomeren und polymeren Epoxid(meth)acrylaten, Urethan(meth)acrylaten und Carbonat(meth)acrylaten, ausgewählt sind.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel (A111) der dimensionsstabilen Partikel (A11) der Pulverdispersion (A1) ein oligomeres oder polymeres Urethan(meth)acrylat ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die dimensionsstabilen Partikel (A11) der Pulverdispersion (A1) eine mit der Photonenkorrelationsspektroskopie gemessene mittlere Partikelgröße z-Mean von 80 bis 400 nm haben.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Pulverdispersion (A1) noch mindestens einen Zusatzstoff (A112), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus rückstandsfrei oder im Wesentlichen rückstandsfrei thermisch zersetzbaren Salzen; von den Bindemitteln (A111) verschiedenen physikalisch, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Bindemitteln; Neutralisationsmitteln; thermisch härtbaren Vernetzungsmitteln; thermisch härtbaren Reaktivverdünnern; mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktivverdünnern; opaken und transparenten, farb- und/oder effektgebenden Pigmenten; molekular-dispers löslichen Farbstoffen; opaken und transparenten Füllstoffen; Nanopartikeln; Lichtschutzmitteln; Antioxidantien; Entlüftungsmitteln; Netzmitteln; Emulgatoren; Slipadditiven; Polymerisationsinhibitoren; Initiatoren der radikalischen Polymerisation, insbesondere Photoinitiatoren; thermolabilen radikalischen Initiatoren; Haftvermittlern; Verlaufmitteln; filmbildenden Hilfsmitteln; Rheologiehilfsmitteln, wie Verdicker und strukturviskose Sag control agents, SCA; Flammenschutzmitteln; Korrosionsinhibitoren; Rieselhilfen; Wachsen; Sikkativen; Bioziden und Mattierungsmitteln; enthält.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pulverdispersion (A1) herstellt, indem man die Partikel (A11) in einem wässrigen Medium (A12) dispergiert.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Partikel (A11) in einem wässrigen Medium (A12) durch ein Sekundärdispersionsverfahren dispergiert, bei dem man

- die ionisch stabilisierbaren Bindemittel (A111) sowie gegebenenfalls die Zusatzstoffe (A112) in organischen Lösemitteln löst,
- die resultierenden Lösungen mit Hilfe von Neutralisationsmitteln (A112) in Wasser (A12) dispergiert,
- die resultierende Dispersion mit Wasser (A12) verdünnt, wodurch sich zunächst eine Wasser-in-Öl-Emulsion ausbildet, die bei weiterer Verdünnung in eine Öl-in-Wasser-Emulsion umschlägt, und
- die organischen Lösemittel aus der Öl-in-Wasser-Emulsion entfernt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen ein- oder mehrschichtige Primer-Lackierungen, Elektrotauchlackierungen, Korrosionsschutzschichten, Steinschlagschutzgrundierungen und/oder Füllerlackierungen enthalten.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die getrocknete, farb- und/oder effektgebende Schicht (A) nach dem Verfahrensschritt (2) und vor dem Verfahrensschritt (3) mit aktinischer Strahlung bestrahlt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die getrocknete, farb- und/oder effektgebende Schicht (A) und die transparente Schicht (B) im Verfahrensschritt (4) gemeinsam

thermisch härtet.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die getrocknete, farb- und/oder effektgebende Schicht (A) und die transparente Schicht (B) im Verfahrensschritt (4) gemeinsam thermisch und mit aktinischer Strahlung härtet.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man als aktinischer Strahlung UV-Strahlung verwendet.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen